



TITLE:

分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析

AUTHOR(S):

中野, 義明

CITATION:

中野, 義明. 分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2017, 2016: 37-37

ISSUE DATE:

2017-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/227969>

RIGHT:

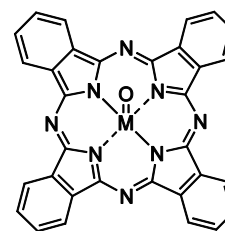
分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析

Design and theoretical analysis of molecular conducting and magnetic materials

京都大学大学院理学研究科化学専攻 分子性材料分科 中野 義明

研究成果概要

チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニンのラジカルアニオンから成る同形構造の塩(Me_4P^+)[$\text{M}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{\cdot-})$] $^-\cdot(\text{TPC})_{0.5}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**1**), V (**2**); $\text{TPC} = \text{tritycene}$)を合成した。これらの塩はフタロシアニンラジカルトリアニオン $\text{Pc}^{\cdot-}$ に特徴的な吸収帯を示し、さらに 1450 nm 付近にも吸収帯が観測された。X 線構造解析の結果、 π ダイマー{[$\text{M}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{\cdot-})$] $^-\cdot$ } $_2$ が形成されていることが分かった。またこれらの塩の磁化率を測定したところ、**1** は 300 K で $\text{Pc}^{\cdot-}$ 上の 1



MOPc: $\text{M} = \text{Ti}$ (**1**), V (**2**)

つの $S = 1/2$ のスピンの対称する $0.364 \text{ emu K mol}^{-1}$ の $\chi_{\text{M}}T$ 値を示した。また、 $J/k_{\text{B}} = -123.0 \text{ K}$ の反強磁性相互作用が見積もられた。一方、**2** は 300 K で V^{IV} と $\text{Pc}^{\cdot-}$ 上の 2 つの $S = 1/2$ のスピンの対称する $0.617 \text{ emu K mol}^{-1}$ の $\chi_{\text{M}}T$ 値を示した。さらに、 VOPc 分子内には、 $J_{\text{intra}}/k_{\text{B}} = -15.2 \text{ K}$ 、 VOPc 分子間には、 $J_{\text{inter}}/k_{\text{B}} = -105.0 \text{ K}$ の反強磁性的相互作用が働いていると見積もられた。以上の光学的、磁氣的性質について、CAM-B3LYP 汎関数で理論的解析を行ったところ、1450 nm 付近の吸収帯は MOPc 分子間における半占軌道－半占軌道間、または半占軌道－最低非占有軌道間の電荷移動遷移に帰属された。また、分子内の磁氣的相互作用の方が、分子間の磁氣的相互作用よりも小さいという実験結果が支持された [4]。

発表論文(謝辞あり)

1. Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito, *Chem. Eur. J.*, 22(17), 6023-6030 (2016).
2. D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 45(26), 10780-10788 (2016).
3. Y. Yoshida, K. Isomura, M. Maesato, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, H. Kishida, G. Saito, *Cryst. Growth Des.*, 16(10), 5994-6000 (2016).
4. D. V. Konarev, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. V. Kuzmin, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Cryst. Growth Des.*, 17(2), 753-762 (2017).
5. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Chem. Asian J.*, (2017), DOI: 10.1002/asia.201700138.

発表論文(謝辞なし)

6. D. V. Konarev, S. I. Troyanov, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, M. Ishikawa, M. A. Faraonov, S. S. Khasanov, A. L. Litvinov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 56(4), 1804-1813 (2017).